



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 32 389 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
H 01 M 8/06
H 01 M 8/22

②① Aktenzeichen: 198 32 389.1
②② Anmeldetag: 18. 7. 1998
④③ Offenlegungstag: 27. 1. 2000

DE 198 32 389 A 1

⑦① Anmelder:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑦② Erfinder:
Strobel, Barbara, Dipl.-Ing., 89160 Dornstadt, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 44 38 555 C1
US 52 71 916 A
EP 07 43 694 A1
WO 93 19 005 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Brennstoffzellensystem

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einer Brennstoffzelle, die einen Kathoden, einen Anodenraum und eine dazwischenliegende Polymerelektrolytmembran aufweist, wobei dem Kathodenraum ein sauerstoffhaltiges Gas und dem Anodenraum ein wasserstoffhaltiges Gas zugeführt wird, einer Gaserzeugungsvorrichtung, in der aus einem Brennstoff mit Hilfe der Wasserdampfpreformierung und/oder partiellen Oxidation ein wasserstoffreiches, Kohlenmonoxid enthaltendes Reformat hergestellt wird, einer mehrstufigen Gasreinigungsstufe, in der das Kohlenmonoxid im Reformat unter Zugabe von Sauerstoff an einem geeigneten Katalysator selektiv oxidiert wird, und einem in der letzten Gasreinigungsstufe angeordneten und von einem Kühlmedium durchströmten Wärmetauscher zur Abfuhr thermischer Energie.

Erfindungsgemäß ist die letzte Gasreinigungsstufe als Gas-Gas-Wärmetauscher ausgeführt, der zur Abfuhr der thermischen Energie von dem aus der Brennstoffzelle austretende Anoden- und/oder Kathodenabgas durchströmt wird.

DE 198 32 389 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der EP 0 743 694 A1 ist ein Brennstoffzellensystem bekannt, bei dem mit Hilfe eines Reformers aus einem Methanol/Wassergemisch ein wasserstoffreiches, Kohlenmonoxid enthaltendes Gas erzeugt wird. Anschließend wird in einer Gasreinigungsstufe das Kohlenmonoxid unter Zugabe von Sauerstoff mit Hilfe der selektiven Oxidation aus dem Reformat entfernt. Zur Kühlung der Gasreinigungsstufe ist ein Wärmetauscher vorgesehen, der von Wasser oder Öl durchströmt wird. Zur Kühlung des Kühlmediums ist ein weiterer Flüssigkeits/Luftwärmetauscher vorgesehen.

Weiterhin ist aus der US 52 71 916 A1 eine zweistufige Vorrichtung zur selektiven Oxidation von Kohlenmonoxid in einem wasserstoffreichen Gasgemisch bekannt. Diese Gasreinigungsstufe weist ebenfalls einen Wärmetauscher auf, der vorzugsweise von einem flüssigen Kühlmedium mit einem Siedepunkt zwischen 160° und 175°C durchströmt wird. Vor dem Eintritt in eine nachgeschaltete Brennstoffzelle wird das Gasgemisch in einem weiteren wasserdurchströmten Wärmetauscher auf die erforderliche Brennstoffzellentemperatur gekühlt.

Schließlich ist aus der WO 93/19005 A1 ein gattungsbildendes Brennstoffzellensystem bekannt. Bei dieser Vorrichtung wird in einem wasserstoffreichen Gasgemisch enthaltenes Kohlenmonoxid in einer zweistufigen Gasreinigungsstufe unter Zugabe von Sauerstoff selektiv oxidiert. In beiden Gasreinigungsstufen sind flüssigkeitsdurchströmte Wärmetauscher vorgesehen.

Zusätzlich ist zwischen den beiden Stufen ein weiterer Wärmetauscher vorgesehen.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein einfaches und hinsichtlich der Kühlung der letzten Gasreinigungsstufe verbessertes Brennstoffzellensystem zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Durch die Ausgestaltung der letzten Gasreinigungsstufe als Gas-Gas-Wärmetauscher und die Verwendung des Anoden- und/oder Kathodenabgas der Brennstoffzelle als Kühlmedium wird eine vereinfachte Vorrichtung geschaffen, da kein zusätzlicher Kühlmittelkreislauf mit zugehörigem Flüssigkeits/Luftwärmetauscher benötigt wird. Dadurch verringert sich der benötigte Bauraum und die Kosten der Vorrichtung.

Der naturgemäß schlechtere Wärmedurchgang bei Gas/Gas-Wärmetauschern verhindert außerdem eine zu starke Ankopplung an das Kühlmedium. Dadurch kann verhindert werden, daß die Reaktion in der letzten Gasreinigungsstufe zu stark gekühlt wird und somit keine Oxidation mehr stattfinden kann, weil der Bedeckungsgrad des Katalysators mit Kohlenmonoxid zu hoch wird.

Weiterhin ist der Enthalpiestrom auf der Kühlseite, also im Anoden- und/oder Kathodenabgas, lastabhängig, so daß entsprechend der entstehenden Reaktionswärme bei der selektiven Oxidation bei großer fast mehr, bei kleiner fast weniger Energie abgeführt wird. Außerdem verbessert sich der Gesamtwirkungsgrad des Systems, falls das Anoden- beziehungsweise Kathodenabgas einem nachgeschalteten katalytischen Brenner zugeführt wird, da das Anoden- beziehungsweise Kathodenabgas beim Durchströmen des Wärmetauschers vorgewärmt wird. Diese Energie muß dann anschließend im katalytischen Brenner nicht mehr zugeführt werden.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen der Erfindung gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung näher

beschrieben, die den prinzipiellen Aufbau eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems zeigt.

Das Brennstoffzellensystem enthält eine Gaserzeugungsvorrichtung 1, eine mehrstufige Gasreinigungsstufe 2a, 2b und eine insgesamt mit 3 bezeichnete Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle 3 enthält einen Anodenraum 5 und einen Kathodenraum 6, die durch eine protonenleitende Membran 7 voneinander getrennt sind. In den Anodenraum 5 wird ein wasserstoffreiches Gas, in den Kathodenraum 6 Sauerstoff beziehungsweise Luft zugeführt. Die Membran 7 ist auf beiden Seiten mit einem geeigneten Katalysator versehen. Dadurch wird der Wasserstoff an der Anode oxidiert, wobei das verbleibende Proton durch die Membran zur Kathode wandern kann. Dort wird der Sauerstoff reduziert und verbindet sich mit dem Proton zu Wasserdampf. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht eine Spannung, die einer externen Last zugeführt werden kann.

In der Gaserzeugungsvorrichtung 1 wird aus einem Kraftstoff ein wasserstoffreiches Gas hergestellt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um eine Vorrichtung zur Wasserdampfpreformierung und/oder zur partiellen Oxidation. Als Kraftstoff kann beispielsweise Methanol, Benzin oder andere kohlenwasserstoffhaltigen Substanzen verwendet werden. Obwohl das Ausführungsbeispiel anhand der Wasserdampfpreformierung von Methanol beschrieben wird, soll der Schutzbereich nicht auf diese Anwendung beschränkt sein.

Bei der Wasserdampfpreformierung wird ein Methanol/Wassergemisch an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Als Nebenprodukt entsteht zusätzlich Kohlenmonoxid. Das Methanol/Wassergemisch wird vorzugsweise in einer nicht dargestellten Verdampfeinheit vor dem Eintritt in die Gaserzeugungsvorrichtung verdampft und überhitzt. Bei der partiellen Oxidation wird zusätzlich Sauerstoff in den Gasstrom zugegeben.

Das im Gasgemisch enthaltene Kohlenmonoxid ist für die Brennstoffzelle 3 schädlich. Aus diesem Grunde wird zwischen der Gaserzeugungsvorrichtung 1 und der Brennstoffzelle 3 eine mehrstufige Gasreinigungsstufe 2a, 2b angeordnet. Im Ausführungsbeispiel weist die Gasreinigungsstufe eine erste Stufe 2a und eine zweite Stufe 2b auf. Es ist jedoch auch möglich, weitere Stufen vorzusehen. Durch die Gasreinigungsstufe 2a, 2b wird der Kohlenmonoxidanteil im Gasgemisch auf Werte < 50 ppm reduziert.

In den Gasreinigungsstufen 2a, 2b wird das Kohlenmonoxid an einem geeigneten Katalysator, beispielsweise Platin und/oder Ruthenium auf einem Träger aus Zeolith oder Aluminiumoxid, unter Zugabe von Sauerstoff selektiv oxidiert. Der Sauerstoff kann hierbei, wie im Ausführungsbeispiel dargestellt, jeweils in geeigneter Menge vor der jeweiligen Stufe 2a, 2b in das Gasgemisch zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, den Sauerstoff an einer oder mehreren Stellen direkt in die Gasreinigungsstufen 2a, 2b zuzuführen.

Die maximal zulässige CO-Eingangskonzentration für die jeweilige Stufe 2a, 2b ist stark limitiert durch die daraus resultierende adiabate Temperaturerhöhung. Da das Lambda, also das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenmonoxid nicht zu klein sein darf, wird zusätzlich zum Kohlenmonoxid immer auch ein gewisser Anteil an Wasserstoff oxidiert. Die dabei frei werdende Energie trägt auch mit zur adiabaten Temperaturerhöhung bei. Wird die Gasreinigungsstufe 2a, 2b nicht aktiv gekühlt, so steigt die Temperatur schnell an und der Prozeß läuft auf einem zu hohen Temperaturniveau ab. Dies hat zur Folge, daß mit zunehmender CO-Eingangskonzentration mehr Wasserstoff und weniger Kohlenmonoxid oxidiert wird. Die Temperatur muß sich also in einem vorgegebenen Bereich bewegen. Durch teilweise Abfuhr der Reaktionswärme wird das Temperaturma-

ximum verringert, so daß eine Oxidation von höheren CO-Eingangskonzentrationen möglich wird. Durch die Temperaturkontrolle werden Umsatz und Selektivität erhöht, während die CO-Neubildung durch Annäherung an das Wasser-Gas-Shift-Gleichgewicht verringert wird.

Zur Kühlung der Gasreinigungsstufe 2a kann diese von einem beliebigen Kühlmedium, beispielsweise einem Wärmeträgeröl, das über entsprechende Zu- und Ableitungen 8, 9 zu- beziehungsweise abgeführt wird, durchströmt werden. Vorzugsweise kann die Gasreinigungsstufe 2a zur Kühlung jedoch auch mit einer endothermen Reaktion, beispielsweise der Wasserdampfreformierung, direkt gekoppelt werden. In der letzten Gasreinigungsstufe 2b sollte eine optimale Temperatur von ungefähr 150°C vorherrschen. Zur Einstellung dieser optimalen Temperatur ist die zweite Gasreinigungsstufe 2b als Wärmetauscher mit guten Wärmetauschereigenschaften bezüglich eines Gas-Gas-Wärmeübergangs ausgeführt. Solche Gas-Gas-Wärmetauscher sind aus dem Stand der Technik bekannt und werden daher nicht näher beschrieben. Die eine Seite 2b des Wärmetauschers wird vom wasserstoffreichen Reformat, die andere Seite 4 von einem ebenfalls gasförmigen Kühlmedium durchströmt. Der Gas-Gas-Wärmetauscher 2b, 4 wird als Reaktor eingesetzt, wobei auf der einen Seite das Kohlenmonoxid an einem geeigneten Katalysator mit Hilfe des zugeführten Sauerstoffs selektiv oxidiert wird. Die dabei entstehende Reaktionswärme wird zumindest teilweise durch das gasförmige Kühlmedium abgeführt.

Erfindungsgemäß wird als gasförmiges Kühlmedium das Anoden- und/oder Kathodenabgas oder Teilströme hiervon verwendet. Selbstverständlich können auch andere Gasströme verwendet werden. Im dargestellten Ausführungsbeispiel wird die Gasreinigungsstufe 2b beispielsweise vom Anodenabgas durchströmt. Die Verwendung des Anoden- und/oder Kathodenabgases als Kühlmedium weist sehr viele Vorteile auf. Zum einen braucht kein zusätzliches Kühlsystem beziehungsweise ein zusätzliches Kühlmedium vorgesehen werden, wodurch sich das Gesamtsystem wesentlich vereinfacht. Gas-Gas-Wärmetauscher sind verfügbare Bauteile, die keine aufwendige Konstruktion erforderlich machen und daher fertigungstechnisch kostengünstig zu realisieren sind. Selbstverständlich können erfindungsgemäß jedoch auch aufwendiger ausgeführte Gas-Gas-Wärmetauscher verwendet werden. Zum anderen verhindert der naturgemäß schlechtere Wärmedurchgang bei Gas-Gas-Wärmetauschern eine zu starke Ankopplung der Reaktion an das Kühlmedium. Dadurch kann verhindert werden, daß die Reaktion zu stark gekühlt wird und dadurch keine Oxidation mehr stattfinden kann, da der Bedeckungsgrad des Katalysators mit Kohlenmonoxid zu hoch wird.

Weiterhin ist der Entalpiestrom auf der Kühlseite des Gas-Gas-Wärmetauschers lastabhängig, so daß ganz entsprechend der entstehenden Reaktionswärme bei der CO-Oxidation bei hoher fast mehr, bei geringerer Last weniger Wärme abgeführt wird. Schließlich kann durch die resultierende Vorwärmung des Anoden- und/oder Kathodenabgases der Gesamtwirkungsgrad des Systems erhöht werden, da diese Energie bei einer üblicherweise nachgeschalteten vollständigen katalytischen Oxidation des Anoden- und/oder Kathodenabgases nicht mehr erzeugt werden muß.

Patentansprüche

Brennstoffzellensystem mit

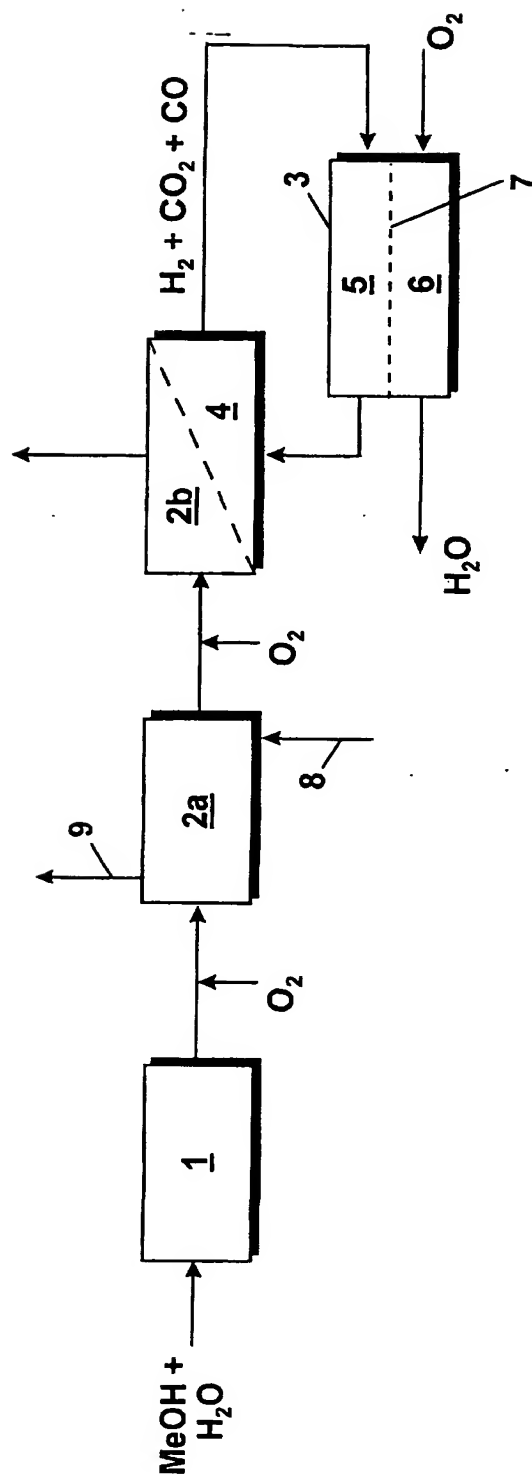
- einer Brennstoffzelle (3), die einen Kathodenraum (6), einen Anodenraum (5) und eine dazwischenliegende Polymerelektrolytmembran (7) aufweist, wobei dem Kathodenraum (6) ein sauerstoffhaltiges Gas und

dem Anodenraum (5) ein wasserstoffhaltiges Gas zugeführt wird,

- einer Gaserzeugungsvorrichtung (1), in der aus einem Brennstoff mit Hilfe der Wasserdampfreformierung und/oder partiellen Oxidation ein wasserstoffreiches, Kohlenmonoxid enthaltendes Reformat hergestellt wird,
- einer mehrstufigen Gasreinigungsstufe (2a, 2b), in der das Kohlenmonoxid im Reformat unter Zugabe von Sauerstoff an einem geeigneten Katalysator selektiv oxidiert wird, und
- einem von einem Kühlmedium durchströmten Wärmetauscher (4) zur Abfuhr thermischer Energie aus der letzten Gasreinigungsstufe (2b), **dadurch gekennzeichnet**, daß die letzte Gasreinigungsstufe (2b) als Gas-Gas-Wärmetauscher (2b, 4) ausgebildet ist und von dem aus der Brennstoffzelle (3) austretende Anoden- und/oder Kathodenabgas durchströmt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Bl. 1 v. 1



Polymer electrolyte membrane fuel cell system with a fuel gas generator, e.g. a methanol reformer, has a gas-cooled heat exchanger for heat extraction from a reformat gas cleaning stage

Patent Number: DE19832389
Publication date: 2000-01-27
Inventor(s): STROBEL BARBARA (DE)
Applicant(s): DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ DE19832389
Application: DE19981032389 19980718
Priority Number(s): DE19981032389 19980718
IPC Classification: H01M8/06; H01M8/22
EC Classification: H01M8/06C, C10K3/04, H01M8/04B
Equivalents: ☐ EP1105931 (WO0004600), B1, ☐

Abstract

A polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell system, having a gas-cooled heat exchanger (4) for heat extraction from a reformat gas cleaning stage, is new. A PEM fuel cell system has a gas generator for producing a hydrogen-rich carbon monoxide (CO) containing reformat by steam reforming and/or partial oxidation of a fuel, a gas cleaning stage for selective catalytic oxidation of the CO in the reformat and a heat exchanger for heat extraction from the gas cleaning stage. The heat exchanger is a gas-cooled heat exchanger (4) employing, as coolant, the anodic and/or cathodic off-gas from the fuel cell and/or an educt gas provided in the fuel cell system. Preferred Features: The gas cleaning stage (2) may be a multistage operation, the gas-cooled heat exchanger (4) being associated with the last stage. A cooling medium bypass line (12) is provided parallel to the exchanger (4) and is fitted with a bypass valve (13) which is controlled by a controller (10) in accordance with preset characteristic values and/or the temperature of the coolant and/or reformat. A heat exchange surface in the gas cleaning stage is (partially) coated with catalyst for selective oxidation of CO. The reformat and the coolant pass in countercurrent in the heat exchanger (4). A dewatering unit (11), for separation of condensed water, is located downstream of the gas cleaning stage (2).

Data supplied from the esp@cenet database - I2